

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-158117 ✓
(43)Date of publication of application : 14.07.1987

(51)Int.CL

C01G 25/00
// C04B 35/49

(21)Application number : 61-000305

(71)Applicant : UBE IND LTD
NATL INST FOR RES IN INORG MATER

(22)Date of filing : 07.01.1986

(72)Inventor : ODAN KYOJI
KURAHASHI MASARU
ARIMURA NORIAKI
SHIRASAKI SHINICHI

(54) PRODUCTION OF CALCINATED POWDER OF PLZT

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the titled calcinated powder excellent in degree of easy-sintering and uniformity in low cost by forming the precipitates of at least Pb, Zr and Ti from an aq. soln. successively stepwise and calcinating these in case of producing the calcinated powder of a raw material for perovskite type structural compd. and its solid solution.

CONSTITUTION: A water soluble soln. of inorganic salt such as hydroxide, carbonate, oxysalt, sulfate and nitrate of Pb, La, Zr and Ti or organic salt such as acetate and oxalate or oxide, etc., thereof is prepared and the precipitates of Pb, Zr and Ti excepting La are successively stepwise formed by using aq. ammonia and $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, etc., as a precipitate-forming liquid and La is coprecipitated with any one of Pb, Zr and Ti. After filtering, washing and drying the mixed precipitate having $0.05\text{W}0.5\mu\text{m}$ grain diameter, it is calcinated at $500\text{W}1,200^\circ\text{C}$. Calcinated powder which is used as a raw material of PLZT perovskite and its solid soln. and is excellent in degree of easy-sintering and uniformity is inexpensively produced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C), 1998,2000 Japanese Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-158117

⑪ Int.Cl.⁴
C 01 G 25/00
// C 04 B 35/49

識別記号

庁内整理番号

7202-4G
7412-4G

⑬ 公開 昭和62年(1987)7月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 PLZTの仮焼粉末の製造方法

⑮ 特 願 昭61-305

⑯ 出 願 昭61(1986)1月7日

⑰ 発 明 者	大 段 恭 二	宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究所内
⑱ 発 明 者	倉 橋 優	宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究所内
⑲ 発 明 者	有 村 徳 晃	宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究所内
⑳ 発 明 者	白 崎 信 一	茨城県新治郡桜村竹園3-610-201
㉑ 出 願 人	宇部興産株式会社	宇部市西本町1丁目12番32号
㉒ 出 願 人	科学技術庁無機材質研究所長	

明 細 書

1. 発明の名称

PLZTの仮焼粉末の製造方法

2. 特許請求の範囲

Pb, La, ZrおよびTiの各成分溶液を沈殿形成液と接触させて沈殿を生成させ、生成した前記四成分含有の沈殿物を仮焼して鉛、ランタン、ジルコニウム、チタンおよび酸素からなるペロブスカイト型構造化合物(以下PLZTという)およびその固溶体の原料であるPLZTの仮焼粉末を製造する方法において、少なくともPb, Zr, Tiの各成分の沈殿を逐次段階的に生成させた前記四成分含有の沈殿物を仮焼することを特徴とするPLZTの仮焼粉末の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、PLZTの仮焼粉末、詳しくは鉛、ランタン、ジルコニウム、チタンおよび酸素からなるペロブスカイト型構造化合物(以下PLZTという)およびその固溶体の原料である仮焼粉末

を製造する方法に関する。

PLZTは、オプトエレクトロニクス材料、電圧材料、圧電材料、センサー等の機能性セラミックスとして広範囲に利用されている。

最近では、このPLZTの機能を高度化する方向に進展し、その要請に対応できる易焼結性、均一性、低コストのPLZTの原料仮焼粉末が多量に効率的に製造できる技術の開発が要望されている。

[従来技術およびその問題点]

従来、PLZTの原料仮焼粉末の製造方法としては、乾式法、共沈法、アルコキッド法、酢酸法等が知られている。

乾式法はPb, La, ZrおよびTiの構成原料成分の化合物を乾式で混合し、これを仮焼する方法である。しかし、この方法では、均一組成の原料仮焼粉末が得難いため、優れた機能性を有するPLZTを得難いし、また焼結性も十分ではない。

共沈法はその構成成分のすべてを一緒にした混合溶液を作り、これにアルカリ等の沈殿形成液を添加して共沈させ、この共沈物を乾燥、仮焼させ

る方法である。

この共沈法によると、沈殿生成時、乾燥時に粒子が凝結して二次粒子を形成し、仮焼粉末の粒子が大きく、しかも不均一になって易焼結性になりにくい欠点があった。また原料として安価な四塩化チタンおよびオキシ塩化ジルコニウムを使用することは、不溶性の塩化鉛を形成するため難しい。

一方、アルコキシド法および酢酸法においても、原料および沈殿形成液が高価であり、安価に PLZT 仮焼粉末を製造することは難しい。また各成分を共沈すると均一粒子は得られるが、粗大粒子が形成されるなどの欠点があった。

〔発明の目的〕

本発明は従来の共沈法における欠点をなくすることができ、さらには湿式法によって、易焼結性、均一性、低コストの要件を満足した PLZT およびその固溶体の原料仮焼粉末を効率よく製造できる方法を提供するにある。

〔発明の構成〕

本発明者らは前記目的を達成すべく鋭意研究の

$Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O_3$ で表わされ x および y は用途に応じ種々の数を取りうるが、オプトエレクトロニクス材料、圧電材料などに使用される場合、通常 x は $0.01 \sim 0.15$ 、 y は $0.2 \sim 0.8$ が好適である。

本発明の PLZT およびその固溶体の構成成分である Pb, La, Zr および Ti 化合物を含有する各溶液を調製するための成分化合物としては、特に限定されないが、それらの水酸化物、炭酸塩、オキシ塩、硫酸塩、硝酸塩、塩化物等の無機塩、酢酸塩、しょう酸塩等の有機酸塩、酸化物などがある。これらは一般に水溶液として使用される。水に可溶でない場合には酸を添加して可溶にしてもよい。

沈殿形成液としては、アンモニア(水)、炭酸アンモニウム、苛性アルカリ等が挙げられるが、これらの中でも価格面あるいは得られた沈殿物の洗浄の容易さなどからアンモニア(水)が好ましい。

Pb, La, Zr および Ti 化合物を含有する各溶液は多段に沈殿形成液と接触させて沈殿を生成さ

結果、PLZT およびその固溶体の原料仮焼粉末の製造に際し、少なくとも Pb, Zr, Ti の各成分の沈殿を逐次段階的に生成させた前記四成分含有の沈殿物を仮焼して得られる原料仮焼粉末は、粒度分布が狭く、粒度が揃った微粒子からなっており、しかも組成が均一であり、極めて工業的に有利に易焼結性ペロブスカイトの原料仮焼粉末を製造できること等を知見し、本発明に到達した。

本発明は、Pb, La, Zr および Ti の各成分溶液を沈殿形成液と接触させて沈殿を生成させ、生成した前記四成分含有の沈殿物を仮焼して鉛、ランタン、ジルコニウム、チタンおよび酸素からなるペロブスカイト型構造化合物(以下 PLZT といい)およびその固溶体の原料である PLZT の仮焼粉末を製造する方法において、少なくとも Pb, Zr, Ti の各成分の沈殿を逐次段階的に生成させた前記四成分含有の沈殿物を仮焼することを特徴とする PLZT の仮焼粉末の製造方法に関するものである。

本発明の PLZT およびその固溶体は一般式

せるが、沈殿形成の順序は少なくとも Pb, Zr, Ti の各成分の沈殿を逐次段階的に生成させることができるが、特に限定する必要はない。La 化合物は他の成分化合物の 1 種と混合して沈殿形成させてもよい。本発明においては、少なくとも Pb, Zr, Ti の各成分を逐次段階的に沈殿を生成させる必要があるが、逐次段階的に沈殿を生成させる具体的な順序としては、例えば $Pb \rightarrow La \rightarrow Zr \rightarrow Ti$ の順、 $Pb \rightarrow La \rightarrow Ti \rightarrow Zr$ の順、 $Zr \rightarrow Ti \rightarrow Pb \rightarrow La$ の順、 $Zr \rightarrow Pb \rightarrow La \rightarrow Ti$ の順、 $Ti \rightarrow La \rightarrow Pb \rightarrow Zr$ の順、 $Ti \rightarrow Zr \rightarrow La \rightarrow Pb$ の順、 $Zr \rightarrow Ti \rightarrow Pb \rightarrow La$ の順、 $Pb \rightarrow La \rightarrow Zr \rightarrow Ti$ の順、 $Pb \rightarrow La \rightarrow Ti \rightarrow Zr$ の順などを好適に挙げることができる。

また本発明では、安価で、入手容易な Zr, Ti の塩化物、オキシ塩化物を原料成分として使用した場合にも、従来問題となっていた塩化鉛の沈殿が生起しないので好適な PLZT の原料仮焼粉末を得ることができる。この場合、得られた沈殿物中の塩素イオンの除去は十分に行なうことが好ま

しい。

本発明により生成した沈殿物は極微小部分では不均一であるが沈殿を形成した二次粒子においては、均一性を保っている。このため共沈法の場合にみられるような大きな凝集体は存在せず、仮焼時において $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の径子径を有する均一な粒子が生成する。

構成成分の沈殿を生成させるにあたっては、一般には沈殿形成液に、各構成成分の水溶液を逐次添加する方法が採用されるが、この方法だけに限定されるものではない。添加に際しては液を十分に攪拌しながら行なうことが好ましい。

また沈殿の生成に際し、例えば一つの成分の沈殿を生成した後、以後の工程を妨害する陽イオンを除去するために水洗した後、沈殿物を新しい水中に分散して次の工程に進めることもできる。

更にまた構成成分の沈殿を生成させるにあたり、沈殿形成液の種類と濃度を適宜選択調節することにより得られる粒子形状をコントロールすることができる。

の沈殿物を洗浄、ろ別、乾燥した後、播散し、 700°C で2時間仮焼して $\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$ の組成のPLZTの原料仮焼粉末を得た。この粉末を電子顕微鏡により観察したところ、平均粒子径約 $0.1 \mu\text{m}$ の均一な粒子からなっており、X線回折法による組成変動の測定を行なった結果、組成変動はほとんど観察されなかった。

上記粉末にポリビニルアルコール（以下、PVAと略記、重合度500）を0.8wt%加え1t/cm²の圧力下で直径20mm、厚さ2mmに成型し、酸素ガスと鉛蒸気の混合雰囲気下、常圧 1100°C で24時間焼結した。得られた焼結体の透過率は分光光度計で測定した結果、波長630nmで72%（厚さ1.0mm）であった。

実施例2

一段目に硝酸鉛、硝酸ランタン溶液を滴下、二段目にオキシ塩化ジルコニウム溶液を滴下、三段目に四塩化チタン溶液を滴下した以外は実施例1と同様に行なった。得られた焼結体の透過率は波

前記方法により得られた沈殿物は通常の方法により洗浄、ろ別、乾燥した後、仮焼する。乾燥は、大気圧下で行なっても減圧下で行なってもよい。

仮焼温度としては、過度に低いと沈殿物の脱水、熱分解が不十分であり、また過度に高いと粉末が粗大化するので、通常、仮焼温度は $500 \sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲が好適である。

〔実施例〕

以下に実施例および比較例を示し、さらに詳しく本発明について説明する。

実施例1

オキシ塩化ジルコニウム($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)40.92gを700mlの水に溶解し、6Nアンモニア水1ℓ中に滴下して水酸化物を作り、次いで二段目として四塩化チタン(TiCl_4)12.99gを溶解した水溶液300mlを滴下し、次いで三段目として硝酸鉛 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ 60.28gと硝酸ランタン $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 7.79gを含有する水溶液1ℓを滴下し、鉛、ランタン、ジルコニウム、チタンの水酸化物の均密沈殿物を得た。こ

ろは30mmで70%（厚さ0.9mm）であった。

実施例3

二段目に四塩化チタン溶液を滴下、三段目にオキシ硝酸ジルコニウム溶液を滴下した以外は実施例2と同様に行なった。得られた焼結体の透過率は波長630nmで71%（厚さ1.1mm）であった。

比較例1

一段目として硝酸鉛と硝酸ランタン含有溶液を滴下、二段目としてオキシ塩化ジルコニウムと四塩化チタン含有溶液を滴下した以外は実施例1と同様に行なった。得られた焼結体の透過率は波長630nmで35%（厚さ0.8mm）であった。

比較例2

一段目としてオキシ塩化ジルコニウムと四塩化チタンの含有溶液を滴下、二段目として硝酸鉛と硝酸ランタンの含有溶液を滴下した以外は実施例1と同様に行なった。得られた焼結体の透過率は波長630nmで45%（厚さ1.0mm）であった。

〔発明の効果〕

PLZTペロブスカイトおよびその固溶体の原料仮焼粉末の製造に際し、従来の共沈法における

全成分を同時に共沈させる方法とは異なり、Pb、Zr及びTiの各成分の沈殿を逐次段階的に生成させる方法によると、微粒子で均一粒子が高度に相互分散した状態の沈殿物が得られる結果、仮焼時に微細でしかも凝結を起しにくく、易焼結性の粉末を再現性良く製造することができる。

また本プロセスでは各相が高度に相互分散しており、従ってこのものを仮焼したものは十分な均一性が達成される。さらにプロセスが簡単であることに由来して、再現性良く低コストで易焼結性の粉末が得られる等の優れた効果を有する。

本発明の原料粉末を焼結すると高い透光性のPb₂LTペロブスカイトが得られるためオプトエレクトロニクス材料等に特に優れている。

特許出願人 宇部興産株式会社

特許出願人 科学技術庁無機材質研究所長